

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-205041

(43)公開日 平成9年(1997)8月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/038			H 0 1 G 9/00	3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-11955

(22)出願日 平成8年(1996)1月26日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 西田 和史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 野中 誠治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 野本 進

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に続く

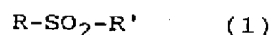
(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【課題】 耐電圧の高い電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【解決手段】 分極性電極と電解液とから構成される電気二重層キャパシタにおいて、電解液の溶媒に、以下の式で表されるスルホン（式中RおよびR' はアルキル基である。）または2-メチルスルホランを用いる。また、前記溶媒には、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどを含む混合溶媒を、電解質には、六フッ化リン酸、ホウフッ酸などのテトラアルキルアンモニウム塩などを用いる。

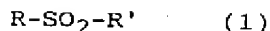
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分極性電極と電解液を具備し、前記電解液の溶媒が以下の式(1)で表されるスルホンを主体とする電気二重層キャパシタ。

【化1】



(式中、RおよびR' はアルキル基である。)

【請求項2】 前記RおよびR' の少なくとも一方がエチル基である請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 前記スルホンが、エチルイソペンチルスルホン、エチルーsec-ブチルスルホン、エチルイソブチルスルホンおよびエチルイソプロピルスルホンよりなる群から選ばれる請求項1または2記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】 分極性電極と電解液を具備し、前記電解液の溶媒が2-メチルスルホランを主体とする電気二重層キャパシタ。

【請求項5】 前記溶媒が、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジオキサラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ジメチルホルムアミド、1, 2-ジメトキシエタンおよびスルホランよりなる群から選択される少なくとも一種を含む混合溶媒である請求項1または4記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】 電解質が、六フッ化リン酸、ホウフッ酸およびトリフルオロメタンスルホン酸よりなる群から選択される酸のテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩またはN, N-メチルエチルピロリジニウム塩である請求項1または4記載の電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大容量の電気を瞬時に充放電できる電気二重層キャパシタに関するもので、特にその電解液の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタの電解液は、水溶液系と非水系の2つの系に分類される。前者は硫酸あるいは水酸化カリウムの水溶液系電解液である。後者はプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトン等の有機溶媒にテトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩や六フッ化リン酸塩を溶質として溶解した非水系電解液である。この非水系電解液は、水溶液系のものと比較して単セル当たり2倍以上の耐電圧が得られるので、小型、軽量化が可能である。

【0003】代表的な非水系の電解液組成としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートのプロピレンカーボネート溶液が挙げられる。この電解液を使用した場合、系全体として2.5Vの通電電圧印加が可能である。しかし、2.5Vを越える高電圧で使用する

と、内部直流抵抗の増加あるいは静電容量の減少が短時間で発生する。従って、そのような高電圧で使用するためには、単セルを積層して使用しなければならない。この場合、容量値は、同じ容量なら直列に接続する個数に反比例して小さくなるため、高耐圧、大容量のキャパシタを得るためには、寸法の大きなものになってしまう。

【0004】また、ボタン型電池代替の用途として、単セルで3Vの耐圧を有するキャパシタも要求されているように、キャパシタの耐圧向上は急務である。また、セルに蓄積されるエネルギーは $1/2 CV^2$ ジュールで算出される。ここで、Cはキャパシタのセル当たりの容量(ファラッド)、Vはセルの印加可能電圧(ボルト)である。セル電圧Vは、その値の二乗がエネルギーに反映される。

【0005】

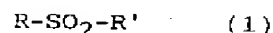
【発明が解決しようとする課題】従来の電気二重層キャパシタに用いられていた非水系電解液の溶媒γ-ブチロラクトンやプロピレンカーボネートは、2.5Vを越える高電圧の連続印加によってガス発生あるいは分極性電極上への反応生成物の付着が発生していた。これが原因となって、著しい内部抵抗の増加あるいは容量の減少を招くという欠点を有していた。本発明は、以上に鑑み、非水系電解液の溶媒に分解電圧の高い溶媒を用いることにより、耐電圧に優れた電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、分極性電極と電解液との界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタにおいて、以下の式(1)で表されるスルホン、または2-メチルスルホランを溶媒の主体とする電解液を用いるものである。

【0007】

【化2】



【0008】(式中、RおよびR' はアルキル基である。)

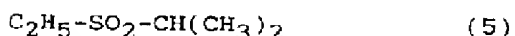
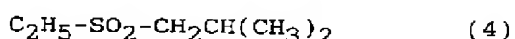
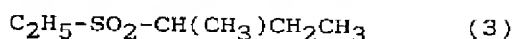
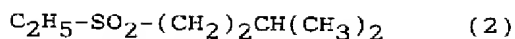
電解液の溶媒に用いる上記のスルホンおよび2-メチルスルホランは、ヘテロ原子である硫黄が最高原子価である6価で存在するため、いずれも電気化学的に安定で、これにより分解電圧の向上を図ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】上記の式(1)で表されるスルホンとしては、RおよびR' の少なくとも一方がエチル基であるスルホンが好ましい。具体的には、式(2)で表されるエチルイソペンチルスルホン、式(3)で表されるエチルーsec-ブチルスルホン、式(4)で表されるエチルイソブチルスルホンおよび式(5)で表されるエチルイソプロピルスルホンがある。

【0010】

【化3】



【0011】電解液の溶媒は、上記のスルホンおよび2-メチルスルホランに、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ジメチルホルムアミド、1, 2-ジメトキシエタンおよびスルホランよりなる群から選択される少なくとも一種を添加した混合溶媒であることが好ましい。また、電解液の溶質は特に限定されるものではなく、この種の電気二重層キャパシタに使用するものとして知られているものを採用することができる。アルカリ金属、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、N, N-メチルエチルピロリジニウムなどの六フッ化リン酸塩、四フッ化ホウ酸塩、過塩素酸塩またはトリフルオロアルキル（好ましくはメチル）スルホン酸塩などが使用される。なかでも溶媒に対する溶解度、溶液のイオン伝導度、電気化学的安定性などの面からテトラアルキルアンモニウムの六フッ化リン酸塩、四フッ化ホウ酸塩は好ましい溶質である。電解液中におけるこれら溶質の濃度は、0.1~1mol/l、特に0.6~0.7mol/lが好ましい。

#### 【0012】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例について述べる。

《実施例1》直径10μmのフェノール系活性炭繊維（比表面積2000m<sup>2</sup>/g）から構成される活性炭繊維織布（目付量140g/m<sup>2</sup>）の片面に、プラズマ溶射法により厚さ100μmのアルミニウム層を形成し、これを直径11mmのディスクに打ち抜いた。このディスク2枚をそれらの活性炭繊維層を対向させ、セパレータを介して重ね合わせてコイン型ケースにハウジングした。エチルイソペンチルスルホンにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートと0.65mol/l溶解した電解液を活性炭繊維およびセパレータに含浸した。図1は上記のように構成した電気二重層キャパシタを示す。2、4は活性炭繊維からなる分極性電極、1、3は分極性電極2、4の片面に溶射したアルミニウム層からなる集電体であり、これらは金属ケース6に収容され、ケース6の開口部は金属蓋7およびガスケット8により密閉されている。

【0013】《実施例2》電解液の溶媒としてエチルsec-ブチルスルホンを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例3》電解液の溶媒としてエチルイソブチルスルホンを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成し

た。

【0014】《実施例4》電解液の溶媒としてエチルイソプロピルスルホンを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例5》電解液の溶媒として2-メチルスルホランを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例6》エチルイソペンチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3：1の割合で混合した溶媒を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。電解液の他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0015】《実施例7》エチルsec-ブチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3：1の割合で混合した溶媒を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例8》エチルイソブチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3：1の割合で混合した溶媒を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0016】《実施例9》エチルイソプロピルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3：1の割合で混合した溶媒を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例10》2-メチルスルホランとプロピレンカーボネートを体積比3：1の割合で混合した溶媒を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0017】《実施例11》1cm×5cmの大きさのアルミニウム製集電体の両面に、活性炭粉末、ポリテトラフルオロエチレンおよびアセチレンブラックよりなる混合物のペーストを塗布して形成した一対の分極性電極をセパレータを介して渦巻状に捲回し、図2に示すような構成の電気二重層キャパシタを作製した。電解液には、エチルイソペンチルスルホンに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させた溶液を用いた。図2において、11、13は集電体、12、14は集電体11、13の表面に塗着した活性炭を主とする分極性電極であり、これらはセパレータ15を介して渦巻き状に捲回されてアルミ製ケース16に収容されている。ケース16の開口部はゴム製封口板17により密閉されている。18、19は分極性電極12、14のリードである。

【0018】《実施例12》電解液の溶媒としてエチルsec-ブチルスルホンを用いた他は実施例11と同

様のキャパシタを構成した。

《実施例13》電解液の溶媒としてエチルイソブチルスルホンを用いた他は実施例11と同様のキャパシタを構成した。

【0019】《実施例14》電解液の溶媒としてエチルイソプロピルスルホンを用いた他は実施例11と同様のキャパシタを構成した。

《実施例15》電解液の溶媒として2-メチルスルホランを用いた他は実施例11と同様のキャパシタを構成した。

【0020】《比較例1》電解液としてプロピレンカーボネートを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

成した。

《比較例2》電解液としてγ-ブチロラクトンを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《比較例3》電解液としてプロピレンカーボネートを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0021】上記の各キャパシタについて、初期の容量と抵抗、および2.8V、3.0V、または3.3Vを印加して70℃において1000時間経過後の容量変化率を調べた。その結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

	初 期		70℃1000時間後の容量減少率		
	容 量 /F	抵 抗 /Ω	/%		
			2.8V印加	3.0V印加	3.3V印加
実施例1	1.94	0.148	-2.0	-4.0	-9.8
実施例2	2.02	0.077	-2.2	-4.7	-10.1
実施例3	1.97	0.066	-2.9	-5.6	-10.9
実施例4	1.97	0.057	-3.7	-5.7	-11.2
実施例5	1.94	0.135	-4.1	-5.9	-11.2
実施例6	2.01	0.087	-4.7	-6.8	-11.6
実施例7	2.05	0.125	-5.4	-7.3	-12.1
実施例8	1.91	0.063	-5.9	-8.1	-13.1
実施例9	1.98	0.118	-6.4	-8.4	-13.5
実施例10	2.02	0.101	-7.2	-8.5	-14.0
実施例11	0.96	0.008	-4.2	-6.5	-11.7
実施例12	1.01	0.009	-4.3	-7.4	-12.7
実施例13	0.99	0.006	-4.5	-7.6	-13.3
実施例14	0.99	0.006	-5.3	-8.2	-13.4
実施例15	0.97	0.014	-6.0	-8.2	-13.7
比較例1	1.94	0.107	-1.0	-83.6	封口部破壊
比較例2	2.04	0.125	-2.0	-79.3	封口部破壊
比較例3	0.99	0.011	-7.0	-81.5	封口部破壊

【0023】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電解液の耐圧が高く、高耐圧、高容量で小型の電気二重層キャパシタを得ることができる。セルの耐電圧を高くできることから、単位体積当たりのエネルギー密度を画期的に高くすることができ、3VのICを装着した機器に単セルで対応でき、高電圧用途に対しても直列接続するセル数を少なくすることができるので、充放電の長期信頼性も高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の電気二重層キャパシタの構成を示す縦断面図である。

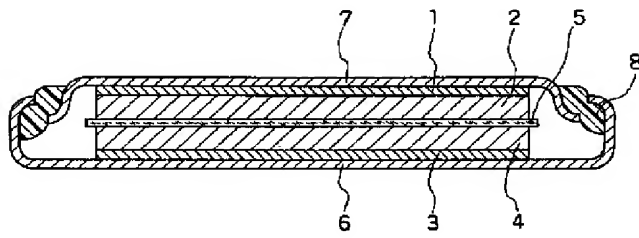
成を示す縦断面図である。

【図2】本発明の他の実施例の電気二重層キャパシタの構成を示す要部を切り欠いた斜視図である。

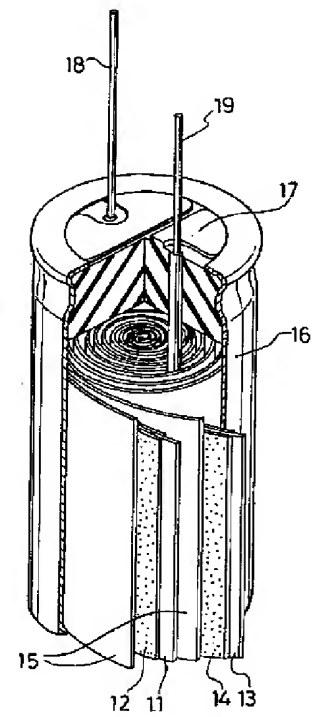
【符号の説明】

- 1、3、11、13 集電体
- 2、4、12、14 分極性電極
- 5、15 セパレータ
- 6、16 ケース
- 7 金属蓋
- 8、18 ガスケット
- 18、19 リード

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 池田 正樹  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 吉田 昭彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内